

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 766 816

(21) N° d'enregistrement national :

97 09912

(51) Int Cl⁶ : C 03 C 10/12, C 03 C 3/083, C 03 B 32/02, F 24 C 15/
10

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.08.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : EUROKERA SOCIETE ANONYME
— FR.

(72) Inventeur(s) : VILATO PABLO.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.02.99 Bulletin 99/05.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

(54) PLAQUE VITROCERAMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION.

(57) L'invention concerne une plaque vitrocéramique à
base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notam-
ment destinée à couvrir des éléments chauffants.

Selon l'invention, ladite plaque présente un flou d'au
moins 50 %.

L'invention concerne également un procédé de fabri-
cation d'une telle plaque.

FR 2 766 816 - A1



PLAQUE VITROCERAMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

5

La présente invention concerne une plaque vitrocéramique, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants.

Plus particulièrement, l'invention a trait à une plaque vitrocéramique utilisée en tant que plaque de cuisson. Une telle plaque de cuisson comporte notamment des éléments chauffants sous-jacents tels que des foyers halogène ou radiant.

Pour pouvoir être utilisée comme plaque de cuisson avec des éléments chauffants sous-jacents, une plaque vitrocéramique doit répondre à un certain nombre de critères :

- d'une part, elle doit présenter une transmission dans les longueurs d'onde du domaine du visible à la fois suffisamment basse pour masquer au moins une partie de(s) élément(s) chauffant(s) sous-jacent(s) et pour éviter l'éblouissement de l'utilisateur par ce(es) même(s) élément(s) chauffant(s) sous-jacent(s) en état de marche et suffisamment élevée pour que, dans un but de sécurité, l'utilisateur puisse détecter visuellement l'(es) élément(s) chauffant(s) en état de marche ;

- d'autre part, afin d'optimiser l'efficacité de chauffage et de cuisson, elle doit avoir une transmission élevée dans les longueurs d'onde du domaine de l'infra-rouge.

Actuellement, il existe sur le marché de la vitrocéramique deux types de plaques différenciables par leur apparence, à savoir : une plaque d'aspect brun transparent, une plaque d'aspect blanc opaque.

Le premier type précité trouve une application lorsque les éléments sous-jacents associés sont des éléments chauffants tels que des foyers halogène ou radiant. Le deuxième type précité est, quant à lui, associé exclusivement à un moyen de chauffage par induction.

La demande actuelle du marché s'oriente vers de nouveaux aspects des plaques vitrocéramiques, particulièrement vers des aspects en harmonie avec le mobilier de cuisine.

L'invention se donne pour tâche de répondre à la demande actuelle du marché et de proposer un nouveau type de plaque vitrocéramique dont l'aspect et les caractéristiques optiques restent compatibles avec une utilisation d'éléments chauffants sous-jacents tels que des éléments radiant ou halogène.

Pour ce faire, l'invention a pour objet une plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants. Selon l'invention, ladite plaque présente un flou d'au moins 50 %. On rappelle que le flou mesure le niveau de diffusion lumineuse et qu'il est défini, dans le cadre de l'invention, comme étant le rapport de la transmission diffuse sur la transmission totale à une longueur d'onde égale à 550 nm.

De préférence, le flou est supérieur à 70 %, avantageusement supérieur à 90 %.

Selon une caractéristique avantageuse, la plaque selon l'invention présente une transmission lumineuse T_L comprise entre 5 et 40 %, notamment entre 5 et 10 %, de préférence entre 6 et 9 %.

La plaque vitrocéramique ainsi proposée par l'invention répond au problème technique posé.

Selon une autre caractéristique, la plaque selon l'invention comporte comme phase cristalline, de préférence unique, une solution solide de cristaux de β -spodumène dont la taille des cristallites individuelles est avantageusement inférieure à 100nm.

Avantageusement, la plaque selon l'invention présente un coefficient de dilatation linéaire inférieur à $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, notamment égal à $9 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ dans le domaine de température compris entre 20°C et 700°C.

La plaque définie ci-dessus est également remarquable en ce qu'elle a pour composition essentiellement en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

30	SiO_2	63 - 70
	Al_2O_3	18 - 22
	Li_2O	2,5 - 4,5

L'invention vise également un procédé de fabrication d'une plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants, dans lequel on effectue au moins un cycle de céramisation d'une plaque de verre, ledit cycle de céramisation comportant un palier de cristallisation d'une durée t à une température T aboutissant à la phase cristalline β -quartz.

5 Selon le procédé de l'invention, on effectue un cycle de traitement thermique de durée t' et/ou à une température T' augmentée (s) par rapport respectivement à la durée t et/ou à la température T d'au moins 5 %.

10 Selon une première variante de l'invention, la différence $T' - T$ est d'au moins 40°C, de préférence égale à 100°C.

Selon une deuxième variante de l'invention, la différence $t' - t$ est d'au moins 15 minutes.

15 L'invention concerne enfin une composition de verre utilisée pour la mise en oeuvre du procédé précité, composition remarquable en ce qu'elle comprend en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

SiO_2	63 - 70
Al_2O_3	18 - 22
Li_2O	2,5 - 4,5

20 Dans le cadre de l'invention, lorsqu'on utilise une telle composition de verre, la plaque obtenue a un aspect sensiblement « laiteux ».

Il va de soi qu'il peut être ajouté toutes sortes d'oxydes colorants à la composition de verre sans pour autant modifier l'effet souhaité, à savoir un aspect diffusant.

25 En effet, les auteurs de la présente invention ont trouvé, d'une manière inattendue, que cet aspect diffusant de la plaque vitrocéramique était dû à la présence comme phase cristalline unique de cristaux β -spodumène.

Jusqu'à aujourd'hui, dans l'esprit de l'homme du métier, une telle phase conférait nécessairement un aspect opaque à une plaque vitrocéramique.

30 La plaque vitrocéramique proposée par l'invention peut être utilisée dans un dispositif de cuisson et/ou de maintien à haute température autre que celui visé particulièrement par l'invention, cet autre dispositif comportant d'autres moyens de chauffage que les éléments chauffants radiant ou halogène, par

exemple des moyens de chauffage par induction et/ou à gaz.

Bien entendu, la plaque vitrocéramique selon l'invention peut également être utilisée dans un dispositif de cuisson mixte, c'est-à-dire qui comprend au moins deux sources de chaleur différentes par transfert direct et indirect de celle-ci, par exemple au moins un élément chauffant tel qu'un radiant, un halogène et au moins un brûleur à gaz atmosphérique et/ou au moins un moyen de chauffage par induction.

Dans cette variante, la plaque comporte alors au moins une zone destinée à couvrir l'élément chauffant et au moins une ouverture destinée à recevoir le brûleur à gaz atmosphérique et/ou au moins une zone destinée à couvrir le moyen de chauffage par induction.

Il peut être prévu que cette ouverture soit façonnée et qu'elle soit au sommet d'une déformation locale de la plaque tel que décrit dans la demande de brevet FR 97 061114 déposée le 20 mai 1997.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortiront ci-après de la description des exemples de réalisation d'une plaque vitrocéramique selon l'invention, non limitatifs.

On précise tout d'abord que les plaques vitrocéramiques conformes à l'invention et relatives aux exemples 1 à 5 ont toutes la même composition.

Celle-ci comprend en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

	SiO ₂	69,05
	Al ₂ O ₃	18,90
	Li ₂ O	3,3
	MgO	0,9
25	ZnO	1,55
	BaO	0,75
	K ₂ O	0,1
	TiO ₂	2,6
	ZrO ₂	1,75
30	As ₂ O ₃	0,9
	Na ₂ O	0,2

Les verres ayant la composition mentionnée plus haut sont fondus aux alentours de 1650°C, en une quantité telle qu'un ruban de verre puisse être

laminé, ruban dans lequel des plaques de verre de dimensions finales 56,5 cm x 56,5 cm x 0,4 cm sont découpées.

Ces plaques de verre sont, de manière connue en soi, habituellement céramisées sur des grilles céramiques selon un cycle de céramisation. Ce cycle de céramisation comprend, de manière connue, les étapes suivantes :

- a) élévation de la température à 50-80 degrés/minutes jusqu'au domaine de nucléation, généralement situé au voisinage du domaine de transformation du verre ;
- b) traversée de l'intervalle de nucléation (670-800°C) en une vingtaine de minutes ;
- c) élévation de la température en 15 à 30 minutes jusqu'à la température T du palier de céramisation comprise entre 900 et 960°C ;
- d) maintien de la température T du palier de céramisation pendant un temps t de 10 à 25 minutes ;
- e) refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante.

On rappelle que dans le cadre de l'invention un cycle de céramisation d'une plaque de verre à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ est un cycle de traitement thermique comportant un palier au bout duquel la plaque de verre à base de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ comporte la phase cristalline β -quartz.

Pour réaliser les plaques vitrocéramiques conformes à l'invention et relatives aux exemples 1 à 5, on procède de la manière suivante :

EXAMPLE 1 :

On effectue un cycle de traitement thermique en réalisant :

- une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) c) d) e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus ;
- une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) d) e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus ;
- préalablement aux étapes d) et e), une étape c') dans laquelle on élève en 15 à 30 minutes la température jusqu'à une température T' de l'ordre de 1050°C.

EXEMPLES 2, 3 et 4

On effectue pour chacun de ces exemples un cycle de traitement thermique en réalisant :

- une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) et e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus ;
et, préalablement à l'étape e) ;

5 - une étape c') dans laquelle on élève en 15 à 30 minutes la température jusqu'à la température T' respectivement de l'ordre de 1050, 1060, 1070°C.

- une étape d') dans laquelle on maintient la température T' pendant un temps t' augmenté d'au moins 15 minutes par rapport au temps t.

EXEMPLE 5

On effectue un cycle de traitement thermique en réalisant neuf fois, de 10 manière strictement identique, les étapes a) b) c) d) et e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus.

EXEMPLES 6 ET 7

Les exemples comparatifs 6 et 7 sont relatifs à des plaques vitrocéramiques selon l'état de l'art produites en conditions industrielles, 15 commercialisées respectivement par la Société EUROKERA et par la Société NIPPON ELECTRIC GLASS (NEG) et d'aspect respectivement brun transparent et blanc opaque

Les plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 ont toutes un aspect blanc « laiteux ».

20 Sur chacune des plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 3 à 5 on a réalisé différentes mesures et essais de caractérisation cristallographique, thermique et mécanique :

25 1/ On a réalisé tout d'abord une analyse par diffraction des rayons X. On a trouvé que toutes les plaques comportaient comme phase cristalline unique une solution solide de cristaux β -spodumène.

On a mesuré à l'aide de cette technique la taille des cristallites individuelles de ces cristaux, taille présentée dans le tableau 1 ci-dessous.

30 2/ On a réalisé des essais de choc thermique en faisant subir aux plaques une différence de température de l'ordre de 700°C. Aucune casse n'est apparue. La dilatation thermique a été mesurée à l'aide d'un dilatomètre différentiel entre la température ambiante et 700°C.

3/ On a mesuré la déformation au cours des tests de laboratoire. La plaque, une fois le cycle de traitement thermique effectué, est découpée à des

dimensions 35 cm x 50 cm et placée sur un support de type marbre de mécanique. La déformation est la valeur maximale de l'écart de côtes entre deux points de la diagonale, écart mesuré à l'aide d'un moyen mécanique du type palpeur. Nous considérons qu'une déformation inférieure à 0,6 mm 5 mesurée dans les conditions de laboratoire est acceptable pour la fabrication de plaques en conditions industrielles.

On a enfin mesuré le module de rupture (M.D.R.). Les plaques ont d'abord été polies puis abrasées avec un abrasif de granulométrie contrôlé. On les a ensuite placées sur un support à trois billes et soumises à une contrainte 10 axiale jusqu'à obtenir la fracturation.

Les résultats des mesures et essais pratiqués sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

15

	Taille des cristallites (nm)	Coefficient de dilatation thermique ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	M.D.R (MPa)	Déformation (mm)
EXAMPLE 1	70	9,6	110	0,1
EXAMPLE 2	80	9,5	109	0,13
EXAMPLE 3	80	9,5	106	0,15
EXAMPLE 4	80	9,5	106	0,19
EXAMPLE 5	80	9,2	137	0,2

On a enfin mesuré les valeurs spectrophotométriques des plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 selon l'invention ainsi que celles relatives aux exemples comparatifs 6 et 7.

20 On précise que les mesures des plaques relatives aux exemples 1 à 5 ont été effectuées à faces lisses et parallèles entre elles.

On précise également que les mesures de la transmission lumineuse T_L dans le domaine des longueurs d'onde du visible (intégrée entre 0,38 μm et 0,78 μm) et du flou H (dont on rappelle qu'il est égal ici au rapport entre la 25 transmission diffusion et la transmission totale à une longueur d'onde égale à

550 nm) ont été faites selon l'illuminant D₆₅.

On précise enfin que les mesures de la transmission infra-rouge T_{IR} (intégrée entre 0,78 µm et 2,15 µm) ont été effectuées selon la norme ISO 9050.

5 Les valeurs, intégrées à 4 mm d'épaisseur, sont indiquées, en pourcentage dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

	T _L	H	T _{IR}
EXEMPLE 1	6,43	100	44,84
EXEMPLE 2	8,67	100	44,39
EXEMPLE 3	8,01	100	42,20
EXEMPLE 4	6,04	100	37,50
EXEMPLE 5	30,92	76	79,85
EXEMPLE 6	1,45	48	56,66
EXEMPLE 7	0,31	*	14,93

10

* La valeur du flou n'a pu être déterminée. Cela est dû au fait qu'il apparaît un phénomène de réfraction et non de diffusion lumineuse.

Du tableau 2 ci-dessus, il ressort clairement que visuellement les plaques selon l'invention se distinguent très largement des plaques selon l'art antérieur avec une augmentation sensible de la transmission lumineuse T_L et du flou H, et qu'elles présentent une transmission dans l'infra-rouge tout à fait compatible avec l'utilisation d'éléments chauffants sous-jacents.

Cette compatibilité a d'ailleurs été corroborée par des essais de temps d'ébullition. Ces essais consistent à remplir une casserole avec un litre d'eau à 20 une température de 15±2°C, puis à placer cette casserole sur la plaque vitrocéramique sous laquelle un élément chauffant radiant ou halogène est en état de marche et enfin à relever le temps pour que l'eau atteigne une température de 98°C à partir de 20°C. Le temps relevé pour toutes les plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 est sensiblement identique à celui relevé pour les exemples comparatifs 6 et 7.

Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à la plaque vitrocéramique et au procédé de fabrication décrits ci-dessus, sans sortir pour autant du cadre de l'invention. Ainsi, cumulativement ou 5 alternativement, il est possible d'augmenter le niveau de diffusion lumineuse obtenu dans la plaque vitrocéramique conformément au procédé décrit ci-dessus par un autre moyen, par exemple par une modification de la texturation de surface d'au moins un des deux faces de la plaque.

REVENDICATIONS

1. Plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants, caractérisée en ce qu'elle présente un flou d'au moins 50 %, de préférence supérieur à 5 70 %, avantageusement supérieur à 90 %.

2. Plaque selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une transmission lumineuse T_L comprise entre 5 et 40 %, notamment entre 5 et 10 %, de préférence entre 6 et 9 %.

3. Plaque selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle 10 comporte comme phase cristalline une solution solide de cristaux de β -spodumène.

4. Plaque selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comporte comme phase cristalline unique une solution solide de cristaux de β -spodumène.

15 5. Plaque selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce que la taille des cristallites individuelles des cristaux de β -spodumène est inférieure à 100 nm.

6. Plaque selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un coefficient de dilatation thermique 20 inférieur à $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, notamment égal à $9 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ dans le domaine de température de 20°C à 700°C .

7. Plaque selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a pour composition essentiellement en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

25	SiO_2	63 - 70
	Al_2O_3	18 - 22
	Li_2O	2,5 - 4,5

8. Dispositif de cuisson et/ou de maintien à haute température comportant une plaque vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 7 , 30 un ou plusieurs éléments chauffants tels qu'un élément radiant ou halogène et/ou un ou plusieurs brûleurs à gaz atmosphérique et/ou un ou plusieurs moyens de chauffage par induction.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2766816

N° d'enregistrement
national

FA 547216
FR 9709912

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 437 228 A (CORNING FRANCE S.A.) * page 4, ligne 9 - ligne 42; revendication 1 *	1-8
X	US 4 192 665 A (K. CHYUNG ET AL.) * colonne 3, ligne 37 - ligne 61; revendication 1 *	1-8
X	US 4 057 434 A (H.L. RITTER) * colonne 6, ligne 24 - ligne 40; revendication 1 *	1-8
X	US 5 492 869 A (G.H. BEALL ET AL.) * abrégé *	1-8
X	US 4 461 839 A (H.L. RITTER) * abrégé *	1-8

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C03C
1	Date d'achèvement de la recherche 20 avril 1998	Examinateur Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou antécédent technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		